



TITLE:

有機化學反應性の電子論的解釋に就いて

AUTHOR(S):

新宮, 春男

CITATION:

新宮, 春男. 有機化學反應性の電子論的解釋に就いて. 京都大学化研講演集 1949, 19: 1-10

ISSUE DATE:

1949-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/74023>

RIGHT:

綜 報

有機化學反應性の電子論的解釋に就いて

新 宮 春 男

有機合成化學者にとつて、有機化學反應性を支配する基本法則を明かにし、また其れを完全に豫言し得る一般的理論を把握することは最終目標の一と云えるであろう。この有機化學反應性の問題を更に實際的に言い表わせば、

- 1) 與えられた反應が抑へ起り得るか否か、又起るとすれば如何なる程度まで可能であるか
- 2) 反應が如何なる速さで進行するか
- 3) 反應の選擇性は如何であるか、即ち副反應の可能性乃至は進行速度を十分に制御し得るか否か

と云うことになる。最初の問題は化學平衡に關するものであるが、大抵豫め肯定されて居り、實際問題となるのは後二者、即ち反應速度である。

反應性の問題を根本的に明かにするには、先づ、其の反應の本質——如何なる物理的原因によつて反應が支配されるか——及び反應機構——如何なる経過を辿つて其の化學變化が進行するか——を知ることが必要である。この知識に基いてはじめて、適當な反應條件或は觸媒の合理的な探索を可能となし、また適當な反應成分の選擇や新しい有利な有機合成法の發見に對して指針を要する理論——有機化合物の構造と反應速度の關係を全般的に解明する反應理論を立てることが可能となるのである。

化學反應の本質は物理的に二にわけて論ぜられる。その一は、分子を形成する化學結合の分裂・生成に關するもので、之は現代物理學の基礎に於て核外電子主として最外殻價電子の相互作用の結果として量子力學によつて、少くとも原理上、定量的に記述出来る。いま一つは、斯る電子的交渉に入るまでの反應する分子の接近或は衝突の頻度及び様式等に關するもので、統計力學を基盤とする所謂物性論研究の進展によつて現在次第に解明されつつある所である。また、反應機構とはこれらの本質論の直接對象となつている素反應過程の如何なる種類が如何様に組合されるかの問題と云うことになる¹⁾。

斯く見て來るならば、有機化學反應性を電子論的に解釋しようと云う試みは、化學結合の本體とも稱すべき電子に立脚して論ずる點は正當であるが、反應に關する分子衝突の問題を一次的には無視する以上、その適用範圍に本來限界のあることが明かであろう。

以上を序として本論には、反應性の電子論的解釋の特異な一例として、近年有機化學に於て英米を中心として非常な發展を遂げた有機電子説 Electronic Theory を批判的に検討してその基礎概念と特質を明かにし、更に眞の反應理論と云ふべき反應速度論の立場からこの電子説

の意義を考察すると共に、電子論的解釋と反應速度論との關聯性から有機反應理論の將來に論及しようと思う。

有機化學反應性の區分と反應の二大別 有機分子と試薬との間に起る反應の速度が反應性の精確な表示であるとするれば、本來、反應性は相對的のものでなければならない。經驗から導かれた化學反應性に關する化學者固有の概念として最も重要なものに**酸・鹽基**及び**酸化・還元**の二種がある。兩者とも相對的概念であるが、恰も物質固有のものと考へて甚だ有益に用いられて來たことは周知の通である。一方、有機化學に於てその廣汎な經驗の中から反應性に關する最も根本的な一般原理を求めるとき、我々は結局**不飽和性**と**化學的極性**の二つを見出す。後者は有機化合物に於ける電氣化學的性質及び**酸・鹽基**現象に對應する二元的原子價觀念を含み、前者は附加反應性の一般的表示であるが、一元說に始まる有機化學者特有の原子價若くは親和力觀念を含んでいる²⁾。

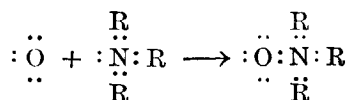
これらの有機化學反應性に關する經驗的な概念を理論的に統一することは、原子質の電子論によつて定性的には一應可能となつた。即ち G. N. Lewis³⁾の原子價理論によつて電子對共有(Sharing)の概念が導入せられ、化學結合に於ける共有或は同極結合とイオン或は異極結合との區別が理論的に明かとなり、更に Sidgwick⁴⁾により電子對共有の原子價概念が配位結合にまで適用せられ、有極性共有結合やその極端の場合として所謂半イオン結合(Semir-ionic bond)⁵⁾が包含されるに至つて、**酸・鹽基**概念は著しく擴張出來ることになつた。即ち、一般に鹽基とは孤立電子對(lone pair)を有し電子對の賦與者(Donor)となるもの、酸とは鹽基の電子對の受納者(Acceptor)となる能力を有するもの、即ち稀ガス電子殻に充たない不完全電子構造の原子又は原子團であつて、**酸・鹽基**の中和は兩者の間の電子對共有、即ち共有結合の生成に他ならない⁶⁾。この電子論的に擴張された**酸・鹽基**概念は有機化合物の廣い範圍に適用して甚だ有用である。殊に、不飽和若くは附加反應性のうちに含まれる配位的不飽和狀態、或は副原子價(殘餘、潜在或は部分原子價)現象は、遊離基及び分子間結合其他特殊の共鳴結合等を含む場合を除き、殆どすべて此の**酸・鹽基**的反應性の埒内に統一して理論的解釋することが可能となる。

一方、電子論的な考え方からすれば、酸化・還元には、**酸・鹽基**に於ける Brönsted のプロトン中心の取扱いと全く同型の、電子中心の反應形式が適用される。

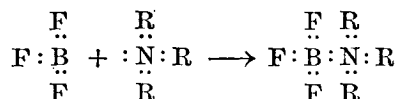
酸 ⇌ 鹽基 + H(+);

還元劑 ⇌ 酸化劑 + e(-)

即ち、酸化劑とは電子に乏しく**電子親和性**(electro-philic)、還元劑とは電子に富み**電子賦與性**(electro-dotic)⁷⁾のもので兩者間の電子の受け渡しは酸化還元反應である。茲に注意すべきは、**酸化・還元**と**酸・鹽基**概念との電子論的な差異であつて、酸化・還元の場合は後者の様に電子對に限らないこと及び電子の完全な受け渡しの結果イオン化、或はその逆にイオンから中性原子又は遊離基の生成を必然の歸結とすることである。然し乍ら、この定義は、理論上一應明確ではあるが、實際上有機化合物の所謂酸化還元反應を考えるのには甚だ窮屈なものとなる。例へばアミンの酸化は

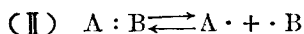
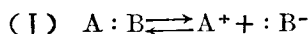


典型的な酸・鹽基中和反應である次式



と全く區別出來ない。故に若しこの酸化・還元に於ける電子の受渡しの制限をゆるめて電子共有をも含めることにすれば、一見あらゆる化學反應はこの一般化された電子論的酸化・還元概念の中に包含されることになる⁸⁾。Lapworth, Robinson から C. K. Ingold に至る英國の有機電子説⁹⁾は斯る一般化から出發した反應理論であると云える。彼等は反應性の基準を電子に對する電氣的親和力に従つて陰陽の對立するイオンの状態に求め、一般化された鹽基及び還元劑の反應性をア=オン性(anionoid)或は**求核性**(nucleophilie)酸及び酸化劑の夫れをカチオン性(cationoid)或は**求電子性**(electrophilic)と分類し、中性原子及び遊離基類を**兩性的**としてその中間に置いた。然し、斯様な一般化が全く皮相的なものに過ぎないことは、反應性の基準を考察するに當つて正に有機化學に特有の共有結合が電氣的中性の原子、又は遊離基から生成する場合を除外せねばならぬことから明かである。即ち、不飽和反應性の中で酸・鹽基の電子論によつて説明されずに残された重要な部分——遊離基的若くは原子的反應性をこの電子説はその出發點から無視してゐるのである。

共有結合の生成分裂には周知の如く二つの途：



があり、(I)は電子對の共有(sharing)状態の變換に關し、(II)は不對電子(odd electron)の電子對形成(pairing)及び開裂(unpairing)に關する。之に従つて有機化學反應も夫々(I)イオンの反應と(II)原子的或はラジカル反應とに二大別するのが最も合目的であらう。即ち、量子化學的に見れば化學結合は原子核を包含する電子系の靜電作用と交換作用の總和であつて、結合に關して特に電子對共有と電子對形成との間に本質的な區別はないのであるが、實際問題として、スピンを飽和しない不對電子の存在は、電子對のみを含む電子構造に比べて、價電子雲の空間的擴がりやその對稱性等に格段な相違を招來し、其の結果反應に關する電氣的相互作用の確率やエネルギーに相當大きな差異を生ぜしめるのである。ラジカル反應では不對電子に基づくスピンの傳達、従つて交換作用の變化が特性的であり、反應の前後を通じ電荷の移動の無いのを典型とする。反之、イオンの反應には、電子對の授受に對應して、必ず電荷の移動を伴うから電子に關する電氣的性質、即ちイオン化電壓や電子親和力の影響が特性的に表われる。有機電子説は後者の此の點だけに着目したものに他ならない。所が、酸化・還元と酸・鹽基反應とを比較して判ることは、兩者とも電子に關する電氣的性質の影響に就いては確かに同じ傾向を

有してゐるが、兩者の本質的差異は電子對形成と電子對共有との反應性の相違に基くと云うことである。従つてこの故に、有機電子説は元來電氣化學的酸化還元概念に起源をもつにも拘らず、結果に於てはむしろ電子對共有反應である一般化された酸・鹽基的有機化學反應にその最も有要な應用を見出すのである¹⁰⁾。

有機電子説の基礎概念と之による反應性の解釋 以上の論義によつて有機電子説の根本的性格は略々明かになつたと思う。が、此の説は反應性の解釋や反應機構の推定に當つてその適用限界内では一般化された酸・鹽基概念と同様に定性的には甚だ有用である。以下その基礎的假説の主なるものを要約するに當り、之等は有機化學の原子價論と同じく意外にも簡単な原理に基くもので、學説の主要な部分は全く經驗からの類推であることに注意すべきである。

1) 有機電子説は反應性の基準を**活性なイオン**にとり¹¹⁾、反應に必要な活性化としてこの陰又は陽イオン型の活性状態への反應中心原子又は原子團の分極(Robinson) 或は電子密度變化(critical electron density の發生: C.K. Ingold) が起らねばならぬとする。

2) この活性化分極に關與する電子變位(electronic displacement)は分子の內的及び外的因子の兩方によつて惹起されると考へて、之に恒久的分極(permanent polarization)と時間的に變化する分極能(polarizability)の二種を認める。後者は主として反應に入る相手方分子の影響によるもので、反應が本來相對的のものである以上當然考慮されねばならぬ効果である。

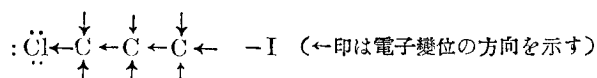
3) この二種の電子變位に寄與する分子の內的構造因子として、所謂**電子効果**(electronic effect)が考案せられ、之によつて分子内の反應中心の位置性質、従つて反應機構が結論され反應性に關する経路が「説明」される。この機構決定の原理は陰陽イオン間の靜電作用と同様に二元的で極めて單純である。即ち、電子密度の大なる電子が求核性(鹽基性)の中心であり、密度小なるものが親電子性(酸性)の中心であつて、電氣親和力の最も大なる兩極端の中心間に結合が優先的に起ると考える¹²⁾。

4) 電子効果の考察に當てその基礎となるものは大約次の諸點である。: a) 化學的極性から經驗的に知られる各電子又は電子團の電氣陰性度或は**負電性**(electronegativity)¹³⁾。 b) 不飽和結合及び原子(孤立電子對や不完全電子殻を有するもの)の間に認められる**共軛**(Conjugation)の原理。之を少しく理論的に限定した表現が所謂メゾメリー若くは量子力學的共鳴の原理である。 c) 稀ガス電子構造(特に電子對及び八偶 octet)の安定性。之はあらゆる電子効果の論義を通じて恒に基礎となるものであり、この事情こそ有機電子説が結局イオンの(電子對共有)反應のみを對象とする學説であることを最も明瞭に示すものである。

有機電子説に於ける電子効果に就いて 有機電子説の主要な意義は有機分子の構造から電子効果を論じて反應機構並に反應性を解釋するところにあるが、この電子効果そのものが如何なる物理的及び化學的意義を有するかは大いに検討を要する問題である。茲に各効果に就いて詳論する餘裕はないから問題とすべき要點を指摘するに止める。

1) **誘導効果(I) 及び直接電場効果** 本効果は一の置換基の負電性¹³⁾によつて分子内に恒久的に惹起される電子密度の變化或は分極であつて、G.N. Lewis は之を電子對共有の不同

(inequality of sharing)に基くと説明したが、要するに價電子の遮蔽効果 (screening effect) の増減に關するものである¹⁴⁾。この効果が分子内各部に傳達されるに當り、分子内化學結合の電子系を誘導的に傳はるものを C. K. Ingold により誘導効果 (Inductive effect: I) と呼び空間を通して直接に作用する電場効果 (D 又は F) と區別する。兩効果を定量的に識別することは困難であるが、特別な空間的接近の可能性ある場合、或は負電性中心が大なるイオン電荷を持つ場合等を除き、一般の有機化合物に就いては誘導効果が支配的と見做してよいと思われる。兩効果とも靜電的であつて同方向に作用する。負電性(陰性)原子、例えば鹽素、の置換による誘導効果は次式の如く炭素結鎖を通じて傳達され、その程度は傳達の距離と共に減衰す



る¹⁵⁾。一方、物理的に見れば、共鳴効果の無視出来る飽和炭素化合物の場合、I 効果は双極子能率の値に定量的に表われる筈である。但し、斯く物理的效果として測定される電子變位がそのまま化學的效果としての電子効果に等しいとしてよいか否かは理論及び實驗の兩面から檢證を要する問題である。實測の双極子能率或は電子分布と置換醋酸の強度に表われる化學的極性とを比較すると次の如くである：

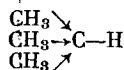
	- I										+ I
置 換 基 X :	NO ₂	CN	F	Cl	Br	I	OCH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	
X · CH ₂ CO ₂ H の											
解離恒數 (25°):	—	370	217	155	138	75	33.5	5.6	1.8	1.4 × 10 ⁻⁵	
X-CH ₃ の電気能率:	3.02	3.16	1.81	1.86	1.78	1.59	1.6	0.4	0	0 (D)	
X の 構 造 電 荷*:	1.92	1.91	1.12	0.95	0.84	0.69	(0.48)	(0.168)	0	(-0.045) × 10 ¹⁰ (e.s.u.)	

* () 内の數値は置換醋酸の解離恒數から算出したもの、他は双極子能率による値(李¹⁶⁾。

即ち、此の場合略と定量的な並行關係が認められ、置換基の負電性(構造電荷)及び誘導効果の傳達法則に基いて置換酸の強度を正確に計算出来る¹⁶⁾。然し、有機反應に就いて一般にはこの様な關係は成立しないから、殊に英國の電子説論者達は經驗から理論へ立返つて遮蔽効果の一般的考察によつて置換基の I 効果の系列を定めてゐる¹⁷⁾。即ち、結局 I 効果の化學的意義は物理的には未だ極く部分的にしか明かにされてゐないのである。

尙、誘導効果に關して獨乙では飽和結鎖に於ける交代誘導効果 (alternierend-induktiver Effekt: A-Effekt) を提唱する學者がある¹⁸⁾。之は O₂let の安定性の交代と云う何等物理的根據の明かでない考えを初期の英國流電子説から誤つて採用したもので、古典的反應理論に於ける諸種の原子價概念と同様な化學者の單なる創作に過ぎない。而も彼等(特に Eistert)の主張する化學的實驗根據は全面的に誤つてゐることも明かになつた¹⁹⁾。

2) 誘導分極効果 Inductomeric Effect. 之は反應に際して攻撃して來る相手方の電場に應ずる分極能 (Polarizability) に關する効果で、その電子變位は誘導効果と同型式、即ち電子對共有狀態を保存したままの分極である。本効果は當然分子屈折に示される分極能 (Polarizability) と並行すると考えられる。が、詳しく考えれば、反應中心に向つての電子變位に分極


$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{N}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}- \longrightarrow \text{H}_2\text{N}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}- \quad (+\text{E}) \\ \text{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}- \longrightarrow \text{:}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}- \quad (-\text{E}) \end{array}$$

4) **共鳴或はメゾメリー効果(M)** 本効果は上述の電子異性効果の可能な共軌系に於て量子力學的共鳴の要件が満たされるとき恒久的な分極として表われる。その物理的確證としてエネルギー含量や原子間距離の数値もあるが、就中双極子能率が直接の尺度を與える。即ち、次表(Sutton²³⁾)の示す様に芳香核 ϕ との共軌の結果、置換基Xに因る分極が、共軌のない飽和

置 換 基 X:	NO ₂	CN	C Cl ₃	CHCl ₂	CH ₂ Cl	Cl	O ·	NH ₂	CH ₃
μ (φ-X):	-3.93	-3.89	-2.07	-2.03	-1.82	-1.56	-1.06	+1.55	+0.45
μ (R-X):	-3.05	-3.46	-1.57	-2.06	-2.03	-2.15	-1.29	+1.23	±0.0
Δμ(φX-RX):	-0.88	-0.43	-0.50	±0.0	+0.21	+0.59	(+0.23)	+0.32	+0.45
電 子 効 果:	-I, -M	-I, -M	-I	$\begin{cases} -I, \\ (+M) \end{cases}$	-I, (+M)	-I, +M	-I, +M	-I, +M	(+I), (+M)

$+M \rightarrow$

(6)

電子反撥作用 (+I 又は +M) が説明されたとなし、之に對する多くの化學的根據を擧げてゐる²⁵⁾。本効果は理論上重要であるが反應性に及ぼす影響は實際上小さく、また未熟の問題であるから茲に詳論しない。

有機電子説の反應速度論的意義 有機電子説による反應性の解釋は前述の通り定性的であつて、高々、イオンの反應に對して酸・鹽基の間の化學親和力の考察と同様な平衡論的意味に於て多少の定量性を含むに過ぎない。反應性に對する定量的な論義は反應速度論によつてのみ與えられる。

茲に反應速度論の基礎に就いて詳述する餘裕はないが、主要な結論を要約しておく必要がある²⁶⁾。即ち、反應速度を決定する因子は、先づ、純經驗的な素朴な形に於いて、反應速度恒數 k の溫度變化から導かれた Arrhenius の活性化熱 E_A と溫度に無關係な因子 A との二つに別けられる： $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$ ； $E_A \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$ 。一方、衝突論²⁷⁾から周知の關係式： $k = PZ \cdot e^{-E_c/RT}$ によつて Arrhenius の A 因子を反應分子の衝突回数 Z と立體因子 P とに別けて考えることが出来る ($E_A \equiv E_c$)。更に活性化エネルギーの溫度變化に關して熱力學的考察によつて活性化エントロピー S_A 從て活性化自由エネルギー F_A が熱力學的可逆性の成立する反應に對して導入される²⁸⁾： $k = c \cdot e^{-F_A/RT} = c \cdot e^{S_A/R} \cdot e^{-E_A/RT}$ ； $S_A = \int_0^T \left(\frac{\partial E_A}{\partial T} \right) d \ln T$ 。 c は溫度及び濃度に關しない普遍的常數であるが、統計力學的には、些少の溫度係數を含めて、一種の理想的な衝突回数に相當する。Eyring の絶對反應速度理論²⁹⁾は素反應に對して常數 c の統計力學的解釋を與えたものと云える。此理論は活性化状態(遷移状態)の模型を用ひ、量子力學及び統計熱力學的基礎に立つて E_A 及び S_A の理論的計算を近似的に可能とした。即ち、 $PZ = c \cdot e^{S_A/R} = (kT/h) e^{S^*/R}$ ， $Z = C \equiv kT/h$ から $P = e^{S_A/R}$ として立體因子の統計熱力學的意義が明かとなる。

さて、反應速度は結局熱力學的函數値として活性化エネルギー E_A 及びエントロピー S_A によつて理論的定量的に決定されるのであるから、反應理論にとつての問題は前記の電子効果がこの E_A 及び S_A と如何なる關係にあるかを研究するにある。更にまた之等の電子効果以外に反應性或は活性化自由エネルギー F_A に寄與する分子構造上の因子があり得る筈であり、之を見出し理論する事も將來の課題である。

有機電子説の速度論的意義に關して最も重要な知見を與えるのは、置換基の各種化學平衡及び反應速度に對する影響に關する Hammett の法則³⁰⁾である。この經驗則を解析して云えば、各種置換基によつて惹起される反應又は活性化の自由エネルギー變化は各反應の組合せ間で互に直線的に比例すると云うことになるが、此法則の成立するのはベンゼン核の側鎖反應に對する m , p 置換の場合、即ち反應又は活性化のエントロピーの不變の場合だけに限つて居り、從つて、此の場合は置換基の影響は反應又は活性化のエネルギー、而も特にそのポテンシャルエネルギー項のみに關することが結論せられる³¹⁾。更に一步進んで李泰圭氏³²⁾はベンゼン核置換反應速度に於ける置換基の影響を遷移状態論の方法を用いて理論的に取扱ひ、此場合もエントロピー項の差の無視し得る條件の下に、置換基の活性化自由エネルギーに及ぼす影響が全く電子密度の分布に基く靜電作用の項のみを含むとして充分である事を定量的に示した³³⁾。更に、斯様に S^A 項を無視する前提の下には反應性はエネルギー項 E^A だけの問題となるから、我々は Evans, Polanyi³⁴⁾の遷移状態論に於ける化學推進力及び抵抗 (Chemical Driving Force and

Chemical Inertia) の原理を用ひて E_A を結合エネルギー, イオン化電圧及び電子親和力等の値から概算推定することにより, 電子説に於ける求電子及び求核的反應性を單なる靜電作用エネルギー項だけでなく眞の化學結合エネルギーによつて少くとも半定量的に示すことが出来る³⁵⁾. 然し乍ら, 多くの有機化學反應に就いて S_A 項を無視し得ない事は明かであり, E_A よりは寧ろ S_A 項によつて決定的に左右される反應すら少くない³⁶⁾. 斯る場合分子内部運動に關する分子構造因子が重要であることは當然豫見せられるが, 活性化状態の特質を考慮する時前記の電子効果が S_A に無關係であるとは一概に云えない. 恒久分極効果が S_A に一次的に影響しないことは上述の李氏の研究から明かであるが, 分極能に關する効果は恐らく無關係ではあり得ないと思われる. 後者は殊に電子對形成反應に重要であり, 此の場合は電子異性効果の型式を更に擴張することが必要であつて, そのためには分子又は原子團に於ける電子構造を量子化學的により精確に知らねばならない.

以上の簡略した速度論的概観からしても有機電子説の限界は明かである. 即ち, 反應速度論の定量的見地からすれば, 電子説の用うる電子効果は活性化エネルギーの靜電的作用の項にのみ明確な意義をもち, しかも電子異性効果の意義は甚だ不分明である. 一般に反應性を定量的に論ずるためには, 之等の電子効果は不充分であり, 我々は活性化過程に對する分子構造因子の物性論からする解明及び有機分子, 原子團及び遷移状態に於ける複合體の電子的構造論の確立を必要とする. また之が有機化學反應理論の將來の目標でもあると思う.

文 献 及 び 註

- 1) この考察は分子間のみならず分子内反應にも適用される.
- 2) 例えば Henrich: *Theorien der Organischen Chemie* (1924) 参照.
- 3) G. N. Lewis: *J. A. C. S.*, **38**, 762 (1916).
- 4) N. V. Sidgwick: *The Electronic Theory of Valency* (1927).
- 5) 半イオン結合は最初は勿論配位結合とは關係なく, 特に形式上の二重結合の或るものに對して, 導入された. Lowry(*J. Chem. Soc.*, **123**, 822 (1923); *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 285 (1933); **19**, 488 (1933)) は最初 mixed double bond と呼び, Sudgen (*J. Chem. Soc.*, **127**, 1527 (1925)) は Semi-polar bond と呼んだ.
- 6) (a) G. N. Lewis: *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (1923); (b) G. N. Lewis, Seaborg: *J. A. C. S.*, **61**, 1886, 1894 (1939).
- 7) Luder: *Chem. Rev.*, **27**, 547 (1940); electrodotic の呼稱は N. F. Hall (*J. A. C. S.*, **63**, 883 (1941)) の修正による.
- 8) 酸化・還元概念を斯様に有機化合物の共有結合にまで擴張して考えることは, 電子説以前から多くの有機化學者が暗黙のうちに行つて來たことで, またその故に無益な記號法の混亂に陥つた(文献2参照).
- 9) (a) Lapworth: *Nature*, **115**, 625 (1915); (b) R. Robinson: *Outline of an Electrochemical Theory of the Course of Organic Reactions* (1932); (c) C. K. Ingold: *Chem. Rev.*, **15**, 225 (1934).
- 10) C. K. Ingold (9c) が Anionoid のことを電子賦與性 electrodotic と云ふす, 殊更に nucleophilic と命名し直したのは, 還元性よりは鹽基的反應性の方に重點を置いてゐた事を自ら立證するものである.
- 11) この活性な (Active) と云ふ表現に一言注意が入要である. 即ち, 有機化學に於ては無機化學のイオン反應とは異り, 單なるイオンの靜電効果だけでなく, イオン自身の電子構造の如何によつて定まる反應性

- (活性!)が重要なのである。つまり、一方に於てラジカルとしての反応性を考えねばならぬと同様の意味で、イオンの状態の反応性そのものが問題とされねばならない。尙、R. Robinson は最近に至つては反応性の基準としてラジカルを陰、陽イオンと同格においてゐるが (Dewar: The Electronic Theory of Organic Chemistry, (1949) の序文)、唯この様に單に並べて数え上げただけでは、依然として電子説の本質とラジカル反応性との間に何等の理論的關聯は生じて來ない。
- 12) Robinson は此の様な考方によつて有機化學反應を一種の電氣分解 (miniature electrolysis) にたとえた。即ち、電氣的ポテンシアル(親和力)によつて反応性が決定されると云う平衡論的考察が、電子説の基礎をなしてゐることは茲にも明瞭である。
- 13) Electronegativity とは元來化學的な概念で、原子又は原子團が化學結合に於て電子對を夫自身の方へ引寄せせる性質を云い (Kharash: J. A. C. S., 43, 3130 (1926)), 化學的極性例えば酸・鹽基の強度に及ぼす置換基の影響、或は週期律表に見られる各原子の電氣化學的性質、或は諸種の極性的反應性の比較等から、炭素又は水素原子を基準として、經驗的相對的に定められて來た。この負電性を物理的定量的に表わすことは未だ完全には出來てゐないが、之に對して現在まで三通りの近似的尺度が提唱されてゐる。即ち、L. Pauling (J. A. C. S., 54, 3570 (1932)) の熱的數値に基くもの、R. S. Mulliken (J. chem. Phys., 2, 782 (1934); 3, 573, 586 (1935)) のイオン化電壓と電子親和力の平均値としての絶對尺度及び李泰圭 (物理化學の進歩、昭和18年、17, 11; 尙、Malone 其他: J. Chem. Phys., 1, 197 (1933); 2, 99 (1934); Smallwood: Z. phys. Chem., B 19, 242 (1932) 参照) の双極子能率其他から算出する構造電荷を尺度とするものである。筆者は李氏の尺度が最も正當と思うが、算出し得る數値の未だ少い事が欠點である。前二者は極く粗雑な近似に過ぎないが、この中では Mulliken の尺度の方が、各種の原子價状態にわたつて推定演算し得る點からしても、將來の精密化を考慮すればより優れてゐると思う。
- 14) G. N. Lewis (6(a)); Lucas: J. A. C. S., 48, 1827 (1926).
- 15) 李泰圭 (前出文獻2頁) 氏の量子力學的考察によれば、飽和結合の場合は結合毎に0.45の因子を以て減衰し、二重結合の場合は殆んど減衰しないで傳わる。
- 16) 李泰圭: 物理化學の進歩、昭18, 17, 32. 尙、 $X-CH_3$ の双極子能率 μ と置換酸の解離恒數 K との間にも直接に $\log K/K_0 = -c(\mu + a\mu^2)$ のような一定の函數關係が近似的に成立する (Nathan, Watson: J. Chem. Soc., 1933, 893.)
- 17) 例えば C. K. Ingold (9(c)) の提出する I-効果の表。
- 18) Arndt, Eistert 及び E. Müller 等. Eistert: "Tautomerie und Mesomerie" (1938); E. Müller: "Neuere Anschauungen der organischen Chemie" (1940) 参照。
- 19) 之に就いては近く日本化學會に詳細の論義と反證を發表する豫定である。尙、飽和結核に於ける交代効果に就いて、最近 Hyperconjugation (文獻後出; 特に Second order のもの) の如き共軛的分極として表われる可能性が考えられるに至つた。但し、之が何の程度反應性に効果を示すかは未だ大いに疑問であり、またその適用される場合も上記 Eistert 等の A-効果の夫れとは大いに異つてゐる。
- 20) C. K. Ingold: J. Chem. Soc., 1933, 1125.
- 21) 前記の如く CH_3 基が化學的極性の點から + I 効果を示すことになるのは、 CH_3 が H や飽和炭化水素の炭素原子に對しては分極を示さないが、より負電性の炭素其他の原子に對しては H よりも著しい分極能を (特に結合線の方に!) 發現するものと説明される。
- 22) この分極機構を最初に提唱したのは、T. M. Lowry (J. Chem. Soc., 123, 822 (1923)) で tautomeric mechanism と稱した。
- 23) Sutton: Proc. Roy. Soc. (London), 133 A, 668 (1931).
- 24) (a) Pauling, Springall, Palmer: J. A. C. S., 61, 927 (1939). (b) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys.,

- 7, 339 (1939); J. A. C. S., **63**, 41 (1941).
- 25) Hnghes, Ingold 其他: J. Chem. Soc., **1940**, 909, 949.
- 26) Eyring 其他: "The Theory of Rate Processes" (1941) 参照.
- 27) Hinshelwood: "The Kinetics of Chemical Change" (1940). Moelwyn-Hughes: "The Kinetics of Reactions in Solution" (1933).
- 28) (a) K. La Mer: J. Chem. Phys., **1**, 289 (1933). (b) Scheffer, Brandsma: Rec. Trav. Chim., **45**, 522 (1926); Brandsma: 同誌, **47**, 94 (1928); **48**, 1205 (1929).
- 29) Eyring: J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935); Wynne-Jones, Eyring: ibid, **3**, 492 (1935).
- 30) L. P. Hammett: J. A. C. S., **59**, 96 (1937); "Physical Organic Chemistry" (1940), 186 頁.
- 31) Hammett 著書 123 及び 194 頁.
- 32) 李泰圭: 物理化學の進歩, 昭 18, 17, 16; 有機合成化學協會誌, 昭 20, **3**, 63.; Ri, Eyring: J. Chem. Phys., **8**, 433 (1941).
- 33) 尙, Hinshelwood, Laidler Timm: J. Chem. Soc., **1938**, 848 等の同様な有機電子説の更に立入つた靜電的取扱ひを参照され度い.
- 34) Evans, Polanyi: Trans. Faraday Soc., **34**, 11 (1938).
- 35) 市川・新宮: 硫酸觸媒による脱ハロゲン縮合反應の機構に就き, 昭和23年5月3日日本化學會第1年會に發表(投稿中). Remick: J. Org. Chem., **7**, 534 (1942).
- 36) 例えば新宮・岡本(日本化學會近畿支部觸媒化學討論會, 昭和23年12月4日)は加溶媒分解(Solvolysis)反應に於いて溶媒及び觸媒が, 主として反應の活性化エントロピー項を支配することを明かにした. 尙, カルボニル基のセミカルバゾン生成反應等に於けるエントロピー項の特異な變化に就いて Price, Hammett: J. A. C. S., **63**, 2387 (1941) 参照.

(昭和 24 年 8 月 18 日 受 理)